

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-217087

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月30日

C 09 D 7/12  
C 08 L 91/06  
C 09 D 11/02P S M  
L S T  
P T G

6845-4 J

6845-4 J

A-8416-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 印刷インク用-および塗料用添加物およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-5041

⑰ 出 願 平1(1989)1月13日

優先権主張 ⑱ 1988年1月15日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P38 00 988.9

㉑ 発 明 者 アドルフ・キューンレ ドイツ連邦共和国、マルル、ヘキステル・ストラーセ、6  
 ㉒ 発 明 者 マルリース・フエイ ドイツ連邦共和国、マルル、トウルペンストラーセ、5  
 ㉓ 出 願 人 ヒュールス・アクチエ ドイツ連邦共和国、マルル、クライス・レックリングハウ  
 ンゲゼルシャフトゼン、パウル-パウマン-ストラーセ、1  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 印刷インク用- および塗料用添加物およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) 合成ワックスを印刷インクまたは塗料において用いることのできる樹脂あるいは固体結合剤と一緒に97:3~50:50の重量比で共通の粉碎処理に委ねることを特徴とする、ワックスを基礎とする微粉化された状態で存在する添加物の製造方法。
- 2) 50~97重量%の合成ワックスおよび3~50重量%の、印刷インクおよび塗料において使用できる樹脂あるいは固体結合剤より成りそして99重量%が $32\mu$ より小さい粒度分布の微粉化された状態で存在する特許請求の範囲第1項に従って得られる、ワックスを基礎とする印刷インク用- および塗料用添加物。

## 3. 発明の詳細な説明

## [ 発明の用途分野 ]

本発明は、ワックスを基礎とする印刷インク

用- および塗料用添加物並びにその製造方法に関する。

## [ 従来技術 ]

特定の性質、例えば耐摩耗性、耐引っ掻き性等を改善する為に、ワックスを印刷インク系および塗料系において0.5~5重量%の量で用いることは公知である。微粉化ワックスは微粉化していないものに比較して、直接的にまたはいわゆる冷間法で製造される分散物の状態で添加することができるという長所をもたらす。要するに、自由流動性のワックス分散物あるいはペースト状調製物を冷間法で製造することによって、溶剤中でのワックスの、時間が掛かり且つ発火の危険の多い溶融処理が避けられる。

微粉化ワックスの製造には原則として二つの方法がある。その一つの方法は、熱いワックス溶融物をノズルを通してスプレーし、そうして得られたワックス粉末を必要な場合によは分級工程に委ねるスプレー法である。二番目の方法は粉碎法であり、この場合には錠剤状、粒状、

鱗状および粉末状で存在するワックスを特別の粉砕装置、例えばジェットミルまたは補充分級手段を備えた機械粉砕装置によって微粉化する。

両方の製法の微粉化したワックスは印刷インクおよび塗料において使用される。ドイツ特許出願公開第3,533,436号明細書は、スプレー法で製造された生成物が特別な印刷インク塗膜に確かに高い耐摩耗性をもたらすが、その代わりに濡潤あるいは分散が比較的にし難いことを教示している。また、スプレー法は多大な費用が掛る。粉砕によって得られる微粉化したワックスはドイツ特許出願公開第3,533,436号明細書によれば、印刷インクにおいて低い耐摩耗性をもたらすが、特に塗料においては分散され易く且つ凝集物を形成する傾向が少ない。別の長所は、粉砕工程の経済性にある。更に、ヨーロッパ特許第28,713号明細書は、粉砕の際に硬質で脆弱なアミドワックスを添加した場合に、ポリオレフィンワックスが粉砕によって簡単に所望の粒度に細分化できることを教示している。し

いる。

特に通しているのもの的一方は、500～1,000の分子量（浸透圧法）および0～20の酸価を持つ酸化されていないまたは酸化されたフィッシュャー-トロバシュ-ワックス並びにそれらから誘導される別の反応生成物であり、他方は700～10,000の分子量（浸透圧法）および0～40の酸価を持つ酸化されていないまたは酸化されたポリオレフィン-ワックス並びにそれらから誘導される別の反応生成物である。酸化されていないポリオレフィン-ワックスはエチレン、プロピレンおよびブチレンのホモ-およびコポリマーである。エチレン-ホモポリマー、エチレン-プロピレン-コポリマー並びにこれらから製造されるワックス酸化物およびワックスエステルが特に有利である。

通する樹脂は、印刷インクおよび塗料において一般的に使用されるのと同じものである。これらのものは合成、部分合成または天然のものでもよく、例えば炭化水素樹脂、ポリアミド樹

かしこの微粉化したポリオレフィンワックス/アミドワックス混合物の場合には用途が限定されていることに欠点がある。これらの生成物は即ち、實質的に溶剤不舎の系の為、特に塗料の為にのみ艶消し剤として適している。このものは水性系において分散し難く且つ直接的方法では實際に使用できない。このものは同様に、印刷インクの耐摩耗性の改善にあまり使用できない。

〔発明の解決しようとする問題点〕

それ故に、容易に粉砕できるだけでなく、溶剤含有系においても水性系においても同様に使用できそしてそれ故に高い耐摩耗性を与えるポリオレフィンワックスが望まれている。

〔発明の構成〕

この課題は、驚くべきことに特許請求の範囲に記載の方法によって解決される。

合成ワックスとしては原則として合成されるあらゆるワックス、例えば炭化水素ワックスおよび酸基官能性基を持つ合成ワックスが通して

脂、アルキッド樹脂、マレイナート樹脂、ポリアクリレート、尿素樹脂、ポリテルペン樹脂、ケトン-アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース誘導体、コロホニウムを基礎とする樹脂、シェラック(Schellack)およびダンマー(Dammer)並びに上述の樹脂から誘導されるあらゆる誘導体がある。

合成ワックスと樹脂を一緒に粉砕する為には例えば、既に初めに記載した様に、ジェットミルまたは補充分級手段を備えた機械粉砕装置が適している。粉砕する際には、両方の成分を粉末状、顆粒状または鱗状で既に予め混合する（乾燥混合物または両成分の熔融によって製造される混合物）かまたは両成分を同時に供給するようにして行う。合成ワックスと樹脂との重量比は97:3～50:50、殊に95:5～60:40、特に90:10～70:30である。

合成ワックスと樹脂との相容性は原則として必要ない。しかし、本発明に従って製造される生成物の全ての長所を充分に利用し得る為には、

使用されるそれぞれ合成ワックスと熔融物中で十分に相容性である樹脂を用いるのが有利である。かゝる樹脂は例えば二重結合を持たない樹脂あるいは二重結合含有量が少ない樹脂である。

粉碎は通常の場合には追加的粉碎助剤を用いずに実施することができる。個々の場合に——例えばワックス/樹脂-混合物が十分な流動性を有していない為に——粉碎装置への運搬に問題がある場合に、粉碎助剤の添加によって流動性を向上させることができる。この場合粉碎助剤は粉碎工程自体の以前に配置供給するのが合目的である。粉碎助剤としては印刷インクおよび塗料においていずれにしても使用されるものが通している。例えば珪酸を基礎とする特定の生成物または好ましくは12~24の炭素原子を持つ工業用脂肪酸とアンモニアまたは脂肪族アミンとの反応生成物が通する。珪酸を基礎とする生成物の場合の使用量は好ましくは0.2~3%であり、脂肪酸アミドの場合には3~20%が好ましい。

あるいは塗膜中の添加物がいわゆる“覆い”を形成しないこと——それ故に該覆いを認めることができないこと——を意味している。更に、本発明の方法によれば簡単に多量の極性基を分子中に持つ生成物を製造することができ、このことが慣用の生成物に比較して静電気帯電性を僅かにしている。要するに粉塵爆発の危険——これは製造工程自体並びに本発明に従って製造される生成物の加工に関係する——が減少している。

以下の実施例は、本発明で所望の全ての長所を同時に達成し得ることを示している。

#### 実施例

##### 1. 粉碎:

粉碎工程の為に、Micro-Macinazione社の実験室用エアージェットミルを用いる。圧力は一般に約5.5barである。粉碎すべき材料は粉末状態で配置供給装置E'ron(Soder社製)によって規定量を粉碎装置に供給する。ヨーロッパ特許出願公開第28,713号明細書に従って製造され

粉碎生成物の粒度は用途目的に依存している。若干の印刷インク-および塗料系の為には、99重量%が16 $\mu$ mより小さく場合によっては12 $\mu$ mより小さい粒度が必要があり、他の系、例えばトルエン系グラビア印刷インク、特殊グラビア印刷インク、フレキソ印刷インク等には99重量%が24 $\mu$ mより小さいかまたはそれどころか99重量%が32 $\mu$ mより小さくとも充分であり得る。

驚くべきことに、ワックスおよび樹脂より成る特許請求の範囲に記載の混合物は簡単に所望の粒度に粉碎することができる。この場合、種々の目的、例えば耐引っ掻き剤、耐摩擦性改良剤および艶消し剤として溶剤含有印刷インク系および塗料系並びに同様に水性印刷インク系および塗料系にも通する生成物が得られる。別の長所は、適当な樹脂あるいは結合剤を選択することによってこの種の添加物が塗膜あるいは印刷塗膜の屈折率に公知の生成物でよりも非常に接近することである。これは、印刷インク塗膜

る狭い粒度分布のポリオレフィンワックス/アミドワックス-混合物の他に粉碎に用いられるあらゆる原料も十分に均一な細かい以下の粒度を有している:

20~30重量%	24 $\mu$ mより小さい
40~50重量%	48 $\mu$ mより小さい
60~70重量%	96 $\mu$ mより小さい
80~90重量%	192 $\mu$ mより小さい

測定法: レーザー-顆粒度測定基715(Cilas社製のLaser Granulometer)。

1.1.1. ポリエチレンワックス[分子量1,600(浸透圧法)、密度0.96 g/cm<sup>3</sup>、清り点122℃]を粉碎する。

粉碎圧: 約5.5bar

仕込み量: 441g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

10.3重量%	4 $\mu$ mより小さい
20.3重量%	8 $\mu$ mより小さい
35.1重量%	12 $\mu$ mより小さい

49.5重量% 16  $\mu$ m より小さい  
 66.4重量% 24  $\mu$ m より小さい  
 74.3重量% 32  $\mu$ m より小さい  
 80.9重量% 48  $\mu$ m より小さい  
 89.1重量% 96  $\mu$ m より小さい  
 95.0重量% 192  $\mu$ m より小さい

1.2 ポリエチレンワックス/ アミドワックス

混合物(90:10の比)をヨーロッパ特許出願公開第28,713号明細書に従って粉碎する。ポリエチレンワックスの性質は上記1の所に記載されているのと同じ。アミドワックスとしてはビススチアアロイルエチレンジアミンを用いる。両方のワックス成分を熔融状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 456g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

13.0重量% 4  $\mu$ m より小さい  
 29.4重量% 8  $\mu$ m より小さい

47.7重量% 12  $\mu$ m より小さい  
 62.3重量% 16  $\mu$ m より小さい  
 75.0重量% 24  $\mu$ m より小さい  
 79.0重量% 32  $\mu$ m より小さい  
 81.8重量% 48  $\mu$ m より小さい  
 88.6重量% 96  $\mu$ m より小さい  
 92.9重量% 192  $\mu$ m より小さい

1.3 ポリエチレンワックス/ アミドワックスを

80:20の比で、両方のワックス成分の乾燥予備混合の後に上記1.2における如く粉碎する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 449g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

25.0重量% 4  $\mu$ m より小さい  
 44.3重量% 8  $\mu$ m より小さい  
 71.2重量% 12  $\mu$ m より小さい  
 83.2重量% 16  $\mu$ m より小さい  
 96.7重量% 24  $\mu$ m より小さい  
 99.8重量% 32  $\mu$ m より小さい

1.4 ポリエチレンワックス/ アミドワックスを

50:50の比で上記1.2における如く粉碎する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 462g/時

原料の粒度分布:

75.7重量% 24  $\mu$ m より小さい  
 94.0重量% 48  $\mu$ m より小さい  
 94.0重量% 96  $\mu$ m より小さい  
 94.0重量% 192  $\mu$ m より小さい

最終生成物の粒度分布:

46.4重量% 4  $\mu$ m より小さい  
 84.4重量% 8  $\mu$ m より小さい  
 98.5重量% 16  $\mu$ m より小さい  
 99.5重量% 24  $\mu$ m より小さい

1.5 ポリエチレンワックス/ 樹脂混合物(90:10

の比)を粉碎する。ポリエチレンワックスの性質は上記1.1におけるのと同じ。樹脂として合成樹脂SK(Huels AG社)を用いる(変性ケトン-アルデヒド縮合樹脂)。ワックス成分と樹脂は乾燥状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 453g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

13.5重量% 4  $\mu$ m より小さい  
 27.4重量% 8  $\mu$ m より小さい  
 46.6重量% 12  $\mu$ m より小さい  
 61.7重量% 16  $\mu$ m より小さい  
 81.7重量% 24  $\mu$ m より小さい  
 85.5重量% 32  $\mu$ m より小さい  
 92.3重量% 48  $\mu$ m より小さい  
 96.4重量% 96  $\mu$ m より小さい  
 100.0重量% 196  $\mu$ m より小さい

1.6 ポリエチレンワックス/ 樹脂混合物(70:30

の比)を粉碎する。ポリエチレンワックスの性質は上記1.1におけるのと同じ。樹脂としてDBTOPOL(DRT)を用いる(重合したコロホニウム)。

ワックス成分と樹脂を乾燥状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 449g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

36.2重量% 4 $\mu$ m より小さい

68.7重量% 8 $\mu$ m より小さい

87.6重量% 12 $\mu$ m より小さい

98.8重量% 16 $\mu$ m より小さい

100.0重量% 24 $\mu$ m より小さい

1.7 ポリエチレンワックス/樹脂混合物(80:20の比)を粉碎する。ポリエチレンワックスの性質は上記1.1におけるのと同じ。樹脂としてBRHAR 127(コロホニウムの崩壊生成物: Lackharzwerke Kraemer)を用いる。ワックス成分と樹脂を熔融状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 454g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

24.1重量% 4 $\mu$ m より小さい

- オキシダートは108℃の滴り点および11の酸価を有している。樹脂としてALRESAT KM 44(マレイナート樹脂: Hoechst AG)を用いる。両方の成分を乾燥状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 445g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

23.7重量% 4 $\mu$ m より小さい

43.6重量% 8 $\mu$ m より小さい

69.0重量% 12 $\mu$ m より小さい

79.2重量% 16 $\mu$ m より小さい

93.9重量% 24 $\mu$ m より小さい

99.0重量% 32 $\mu$ m より小さい

1.10 フィッシャー-トロブシュ-ワックス/樹脂混合物(80:20の比)を粉碎する。フィッシャー-トロブシュ-ワックスは約700の分子量(浸透圧法)および107℃の滴り点を有する。樹脂としてALBERTOL KP 692(コロホニ

48.4重量% 8 $\mu$ m より小さい

74.9重量% 12 $\mu$ m より小さい

83.7重量% 16 $\mu$ m より小さい

99.5重量% 24 $\mu$ m より小さい

1.8 ポリエチレンワックス/樹脂混合物(70:30の比)を粉碎する。ポリエチレンワックスの性質は上記1.1におけるのと同じ。樹脂としてBRHAREX 555(アルキッド樹脂: Lackharzwerke Kraemer)を用いる。両方の成分を熔融状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 451g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

36.8重量% 4 $\mu$ m より小さい

68.1重量% 8 $\mu$ m より小さい

88.0重量% 12 $\mu$ m より小さい

99.7重量% 16 $\mu$ m より小さい

1.9 ポリエチレン-オキシダート/樹脂混合物(80:20の比)を粉碎する。このポリエチレン

ウム変性したフェノール樹脂: Hoechst AG)を用いる。両方の成分を乾燥状態で予備混合する。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 456g/時

原料の粒度分布: 上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布:

39.4重量% 4 $\mu$ m より小さい

66.0重量% 8 $\mu$ m より小さい

87.2重量% 12 $\mu$ m より小さい

96.3重量% 16 $\mu$ m より小さい

99.9重量% 24 $\mu$ m より小さい

1.11 フィッシャー-トロブシュ-ワックス/樹脂混合物(80:20の比)を、石油樹脂のESCO REZ 5300(水素化された炭化水素樹脂: Exxon)を樹脂成分として用いて上記1.10に於ける如く粉碎する。両方の成分の予備混合を熔融状態で行う。

粉碎圧: 約 5.5bar

仕込み量: 459g/時

原料の粒度分布：上記1の場合と同じ。

最終生成物の粒度分布：

30.2重量% 4 $\mu$ m より小さい

65.0重量% 8 $\mu$ m より小さい

76.7重量% 12 $\mu$ m より小さい

87.3重量% 16 $\mu$ m より小さい

99.7重量% 24 $\mu$ m より小さい

2. 上記 1.1～1.11に従って製造される微細な粉末の水性印刷インクにおける濡潤性：

50mlのガラス製ビーカー中に上記1.1～1.11に従って製造される微細な粉末 1g を市販の水性フレキシ印刷インク(Siegwerk 社のZW 23 タイプ) 40mlに分散させる。完全に濡潤するまであるいはそれぞれの微細粉末が完全に濡るまでの時間(分)を測定する。

700)と一緒に2分間に渡って震盪する。その後、木工用ラッカ中の微細粉末分布(均一性)を視覚的に評価する。

微細粉末	視覚的均一性	
粉砕物1.1	未測定	比較例
粉砕物1.2	未測定	比較例
粉砕物1.3	良好	比較例
粉砕物1.4	非常に良好	比較例
粉砕物1.5	未測定	
粉砕物1.6	非常に良好	
粉砕物1.7	非常に良好	
粉砕物1.8	非常に良好	
粉砕物1.9	良好	
粉砕物1.10	非常に良好	
粉砕物1.11	非常に良好	

4. トルエン系グラビア印刷用インクにおける耐摩耗性の試験：

トルエン系グラビア印刷インクは以下の組成を有している：

微細粉末	濡潤時間	
粉砕物1.1	濡潤せず	比較例
粉砕物1.2	濡潤せず	比較例
粉砕物1.3	濡潤せず	比較例
粉砕物1.4	濡潤せず	比較例
粉砕物1.5	未測定	
粉砕物1.6	3分	
粉砕物1.7	5分	
粉砕物1.8	3分	
粉砕物1.9	4分	
粉砕物1.10	4分	
粉砕物1.11	未測定	

3. 1.1～1.11に従って製造される微細な粉末の溶剤含有系塗料における濡潤性：

100mlの密閉したガラス製ビン中で、1.3～1.9に従って製造される微細な粉末0.5g——少なくとも99重量%が32 $\mu$ mより小さい粒度である場合——を、ニトロセルロースを基礎とする市販の木工用ラッカ(Clouth 社のClou

70重量%の樹脂溶液(トルエンにSHEBYWARZ 68 139を溶解した51%濃度溶液)

8重量%の着色顔料(パーマネントイエローDN G 25)

21重量%のトルエン。

1重量%の1.1～1.11の微細粉末

トルエン系グラビア印刷インクの製造はボールミルにおいて行う。トルエンを更に添加することによって印刷インクの粘度を47～50秒(3mmの流出粘度測定用ビーカー)に調節する。1.1～1.11に従って得られる微細粉末をディソルバーによって印刷インク完成品にする。

インクの耐摩耗性あるいは耐摩擦性の試験は、試験用構造のクワルタント・摩擦試験機(Preufbau-Quartant-Scheuerpruefer)を用いて実施する。

耐摩擦試験の為にそれぞれの印刷インク混合物から12個の試験体を製造する。個々の場合に達成される摩擦回数に関して色々の値が得られる場合には、摩擦値は——最良の摩擦値と最悪

の摩擦値との両方を省いて——平均をとった。

ックスまたは 700～10,000の分子量を有するポリオレフィン-ワックスである請求項 1に記載の方法。

1%の微細粉末を含むトルエン系グラビア印刷インク	耐摩擦性 (達成される摩擦回数)	
粉砕物1.1	摩擦回数 200回	比較例
粉砕物1.2	摩擦回数 200回	比較例
粉砕物1.3	摩擦回数 250回	比較例
粉砕物1.4	摩擦回数 250回	比較例
粉砕物1.5	摩擦回数 500回	
粉砕物1.6	摩擦回数 500回	
粉砕物1.7	試験せず	
粉砕物1.8	摩擦回数1000回以上	
粉砕物1.9	試験せず	
粉砕物1.10	摩擦回数 350回	
粉砕物1.11	摩擦回数1000回以上	

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

本発明は特許請求の範囲に記載の印刷インク、用- および塗料用添加物並びにその製造方法に関するが、実施の態様として以下を包含する：

合成ワックスが 500～1,000 の分子量(浸透圧法)を有するフィッシャー-トロプシュー-ワ